

Бородин К.И., Волков В.А.

ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ВНЕДРЕНИЯ

Аннотация. В статическом приближении рассчитаны взаимные растворимости всех компонент для двух бинарных растворов внедрения. Установлены их концентрационные и температурные зависимости. Показано, что растворимости подчиняются закону Аррениуса.

Ключевые слова: взаимная растворимость, энергия растворения, растворы внедрения.

Abstract. Mutual solubilities of components for binary interstitial solutions were calculated in static approximation. Temperature and concentration dependences for solubilities were found. It was shown that the solubilities obey the law of Arrhenius.

Keywords: mutual solubility, energy of solution, interstitial solutions.

Введение

Если два кристалла, имеющих разный химический состав, привести в тесный контакт друг с другом, то вследствие процессов химической диффузии часть атомов из одного образца начнет переходить в другой; при этом каждый из них будет играть роль как донора, так и растворителя. В результате в равновесии возникает новая система твердых растворов, каждый из которых будет содержать «чужие» атомы. Их равновесная концентрация (при данной температуре) определит взаимную растворимость в системе. Исследование взаимной растворимости представляет большой практический интерес, так как даже малые примеси другого элемента в каждом образце могут приводить к значительному изменению его физических свойств. Взаимная растворимость обусловлена процессами диффузии. Особую роль для различных практических применений играют процессы диффузии атомов внедрения. Именно они определяют протекание многих превращений, происходящих в сталях и других сплавах при их термической обработке. Велика роль диффузии в процессах разупрочнения жаропрочных сплавов. Замедление таких процессов при высоких температурах является важнейшей технологической задачей при получении жаропрочных сплавов. Диффузия внедренных атомов используется для пропитывания поверхностного слоя сплава веществами, придающими ему твердость, сопротивляемость окислению, истиранию и т.д. Именно эти процессы ответственны за обогащение поверхностного слоя стальных изделий атомами азота (азотирование), углерода (цементация) и т.п. В результате существенно

повышается поверхностная твердость, жаропрочность, износоустойчивость изделий. Изучение диффузионной подвижности и растворимости внедренных атомов необходимо при создании материалов для атомной энергетики. Большое практическое значение имеют процессы проникновения водорода через металлические мембраны и процессы насыщения водородом веществ, которые могут служить хранилищами водорода.

Постановка задачи. Используемая модель и метод её решения

В настоящей работе рассчитана взаимная растворимость твердых растворов внедрения $A-(C_1)$ и $B-(C_2)$, имеющих оцк-решетки, в октаэдрических междоузлиях которых расположены атомы C_1 и C_2 . Расчет ведется в статическом приближении, т.е. в пренебрежении фононными эффектами с учетом взаимодействия только ближайших соседних атомов. В рассматриваемой системе первый кристалл будет донором атомов A и C_1 и растворителем атомов B и C_2 , второй – донором атомов B и C_2 и растворителем атомов A и C_1 .

Обозначая через N_α^O полное число атомов сорта $\alpha (\alpha = A, B)$, через $N_{C_i}^O$ – полное число атомов $C_i (i=1,2)$, через N_A – число атомов A , отданных первым раствором, через N_{C_1} – число атомов C_1 , отданных первым раствором, и аналогично через N_B и N_{C_2} – числа атомов, отданных вторым раствором, запишем энергию рассматриваемой системы E в модели невзаимодействующих атомов внедрения [1–3]

$$\begin{aligned}
 E = & -\frac{z}{2} v_{AA}^{(1)} \frac{(N_A^O - N_A)^2}{N_A^O - N_A + N_B} - \frac{z}{2} v_{BB}^{(1)} \frac{N_B^2}{N_A^O - N_A + N_B} - z v_{AB}^{(1)} \frac{(N_A^O - N_A) N_B}{N_A^O - N_A + N_B} - \frac{z}{2} v_{AA}^{(2)} \frac{N_A^2}{N_B^O - N_B + N_A} - \\
 & - \frac{z}{2} v_{BB}^{(2)} \frac{(N_B^O - N_B)^2}{N_B^O - N_B + N_A} - z v_{AB}^{(2)} \frac{(N_B^O - N_B) N_A}{N_B^O - N_B + N_A} + (N_{C_1}^O - N_{C_1}) u_{C_1}^{(1)}(A) \frac{N_A^O - N_A}{N_A^O - N_A + N_B} + \\
 & + (N_{C_1}^O - N_{C_1}) u_{C_1}^{(1)}(B) \frac{N_B}{N_A^O - N_A + N_B} + N_{C_2} u_{C_2}^{(1)}(A) \frac{N_A^O - N_A}{N_A^O - N_A + N_B} + N_{C_2} u_{C_2}^{(1)}(B) \frac{N_B}{N_A^O - N_A + N_B} + \\
 & + (N_{C_2}^O - N_{C_2}) u_{C_2}^{(2)}(B) \frac{N_B^O - N_B}{N_B^O - N_B + N_A} + N_{C_1} u_{C_1}^{(2)}(B) \frac{N_B^O - N_B}{N_B^O - N_B + N_A}.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь $v_{\alpha\beta}^{(i)}$ – взятая со знаком минус энергия пары ближайших атомов сортов α и β в i -м ($i=1,2$) кристалле, $u_{C_i}^{(j)}(\alpha)$ – энергия атома C_i в междоузлии j -го кристалла, окруженного атомами α , z – координационное число решетки.

Термодинамическая вероятность состояния с энергией E равна

$$W = \frac{(N_A^O - N_A + N_B)!}{(N_A^O - N_A)!N_B!} \cdot \frac{(N_B^O - N_B + N_A)!}{(N_B^O - N_B)!N_A!} \cdot \frac{(3(N_A^O - N_A + N_B))!}{(N_{C_1}^O - N_{C_1})!N_{C_2}!(3(N_A^O - N_A + N_B) - N_{C_1}^O + N_{C_1} - N_{C_2})!} \cdot \frac{(3(N_B^O - N_B + N_A))!}{(N_{C_2}^O - N_{C_2})!N_{C_1}!(3(N_B^O - N_B + N_A) - N_{C_2}^O + N_{C_2} - N_{C_1})!}. \quad (2)$$

Находя из (1) и (2) свободную энергию $F = E - kT \ln W$ и накладывая на нее условия экстремальности по $N_A, N_B, N_{C_1}, N_{C_2}$ [3-7]

$$\frac{\partial F}{\partial N_A} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_B} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{C_1}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial N_{C_2}} = 0, \quad (3)$$

получаем уравнения для равновесных значений чисел растворенных атомов A, B, C_1, C_2 .

Основные результаты

Предполагая растворимость малой, т.е. считая $N_\alpha = N_\alpha^O$, $N_{C_i} = N_{C_i}^O$, $\alpha = A, B$, $i=1,2$, находим из (3) искомые растворимости, полагая их равными концентрациям растворенных компонент A, B, C_1, C_2 ,

$$R(A) = \frac{N_A}{N_B^O} = \left(\frac{1-c(C_2)}{1-c(C_1)} \right)^3 \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\frac{z}{2} v_{AA}^{(1)} + \frac{z}{2} v_{BB}^{(2)} - z v_{AB}^{(2)} + 3c(C_2)(u_{C_2}^{(2)}(A) - u_{C_2}^{(2)}(B)) \right] \right\}, \quad (4)$$

$$R(B) = \frac{N_B}{N_A^O} = \left(\frac{1-c(C_1)}{1-c(C_2)} \right)^3 \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\frac{z}{2} v_{BB}^{(2)} + \frac{z}{2} v_{AA}^{(1)} - z v_{AB}^{(1)} + 3c(C_1)(u_{C_1}^{(1)}(B) - u_{C_1}^{(1)}(A)) \right] \right\}, \quad (5)$$

$$R(C_1) = \frac{N_{C_1}}{3N_B^O} = \frac{N_B^O}{N_A^O} c(C_1) \frac{1-c(C_2)}{1-c(C_1)} \exp \left\{ \frac{1}{kT} (u_{C_1}^{(1)}(A) - u_{C_1}^{(2)}(B)) \right\}, \quad (6)$$

$$R(C_2) = \frac{N_{C_2}}{3N_A^O} = \frac{N_A^O}{N_B^O} c(C_2) \frac{1-c(C_1)}{1-c(C_2)} \exp \left\{ \frac{1}{kT} (u_{C_2}^{(2)}(B) - u_{C_2}^{(1)}(A)) \right\}, \quad (7)$$

где $c(C_1)$ и $c(C_2)$ – концентрации внедренных атомов в исходных растворах: $c(C_1) = N_{C_1}^O / 3N_A^O$, $c(C_2) = N_{C_2}^O / 3N_B^O$.

Формулы (4) – (7) описывают концентрационную и температурную зависимости компонент в рамках рассмотренной модели.

Как следует из (4) – (7), растворимости компонент подчиняются закону Аррениуса

$$\ln R(x) = a(x) + \frac{E(x)}{kT}, \quad (8)$$

где $x = A, B, C_1, C_2$. В (8) $E(x)$ – энергия растворения компоненты x

$$E(A) = - \left[\frac{z}{2} v_{AA}^{(1)} + \frac{z}{2} v_{BB}^{(2)} - z v_{AB}^{(2)} + 3c(C_2)(u_{C_2}^{(2)}(A) - u_{C_2}^{(2)}(B)) \right], \quad (9)$$

$$E(B) = - \left[\frac{z}{2} v_{BB}^{(2)} + \frac{z}{2} v_{AA}^{(1)} - z v_{AB}^{(1)} + 3c(C_1)(u_{C_1}^{(1)}(B) - u_{C_1}^{(1)}(A)) \right], \quad (10)$$

$$E(C_1) = u_{C_1}^{(1)}(A) - u_{C_1}^{(1)}(B), \quad (11)$$

$$E(C_2) = u_{C_2}^{(2)}(B) - u_{C_2}^{(2)}(A). \quad (12)$$

Величины $a(x)$ в (8) равны

$$a(A) = 3 \ln \frac{1-c(C_2)}{1-c(C_1)}, \quad a(C_1) = \ln \left[\frac{N_B^O}{N_A^O} c(C_2) \frac{1-c(C_2)}{1-c(C_1)} \right], \quad (13)$$

$$a(B) = 3 \ln \frac{1-c(C_1)}{1-c(C_2)}, \quad a(C_2) = \ln \left[\frac{N_A^O}{N_B^O} c(C_1) \frac{1-c(C_1)}{1-c(C_2)} \right]. \quad (14)$$

Типичные зависимости логарифмов растворимости компонент растворов внедрения от обратной температуры представлены на рисунке 1.

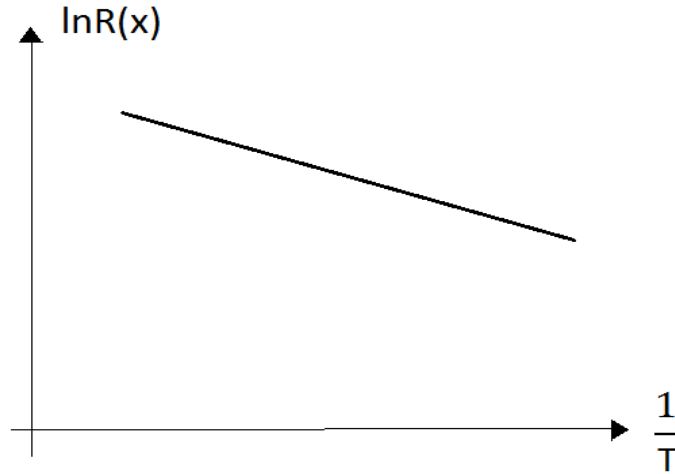


Рисунок 1 – Зависимости логарифмов растворимости компонент растворов внедрения от обратной температуры.

Предельные случаи

Рассмотрим два частных случая.

1) Взаимная растворимость двух чистых кристаллов. В этом случае $N_{C_1}^O = N_{C_2}^O = 0$ и

$$R(A) = \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\frac{z}{2} v_{AA}^{(1)} + \frac{z}{2} v_{BB}^{(2)} - z v_{AB}^{(2)} \right] \right\}, \quad (15)$$

$$R(B) = \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\frac{z}{2} v_{BB}^{(2)} + \frac{z}{2} v_{AA}^{(1)} - z v_{AB}^{(1)} \right] \right\}. \quad (16)$$

Если взаимодействия $\alpha - \beta$ в обоих кристаллах одинаковы, то $R(A) = R(B)$, что можно использовать для экспериментальной проверки выполнения условий $v_{\alpha\beta}^{(1)} = v_{\alpha\beta}^{(2)}$ ($\alpha, \beta = A, B$).

2) Взаимная растворимость чистого кристалла и твердого раствора. В такой системе $N_{C_1}^0 = 0$, откуда следует

$$R(A) = (1 - c(C_2))^3 \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\frac{z}{2} v_{AA}^{(1)} + \frac{z}{2} v_{BB}^{(2)} - z v_{AB}^{(2)} + 3c(C_2)(u_{C_2}^{(2)}(A) - u_{C_2}^{(2)}(B)) \right] \right\}, \quad (17)$$

$$R(B) = \frac{1}{(1 - c(C_2))^3} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\frac{z}{2} v_{BB}^{(2)} + \frac{z}{2} v_{AA}^{(1)} - z v_{AB}^{(1)} \right] \right\}. \quad (18)$$

Как видим, энергия растворимости компонента B не зависит от наличия атомов внедрения.

Обсуждение результатов. Заключение

Проведенное рассмотрение легко обобщается на случай, когда оба раствора имеют гцк-решетку и когда один из них имеет оцк-структуру, а другой – гцк.

Расчеты в данной работе выполнены в рамках молекулярно – кинетической теории металлов, где энергии межатомных взаимодействий n_{ab} считаются параметрами, их выбор является довольно произвольным и приводит к весьма ненадежным количественным результатам [1]; именно поэтому мы не делаем никаких численных оценок, ограничиваясь качественными выводами.

В данной работе предлагается новый подход в теории растворимости кристаллов, отличающийся от использованного в предыдущих исследованиях [1, 3]. В нашем подходе наряду с растворимостью донора в растворителе, также рассматривается растворимость растворителя в доноре, т. е. исследуется эффект взаимной растворимости, в определенной мере аналогичный эффекту взаимной диффузии в металлах. К настоящему времени проведено детальное исследование взаимной диффузии в твердых телах [8]. Однако, насколько нам известно, взаимная растворимость в кристаллах экспериментально не изучалась. На наш взгляд, методом электрозондового рентгеноспектрального микроанализа можно было бы исследовать концентрационные распределения компонент сплава. Было бы весьма интересно провести такие исследования, тем более, что они имеют и непосредственное прикладное значение.

Библиографический список

1. Смирнов А. А. Молекулярно – кинетическая теория металлов / А. А. Смирнов. – Москва : Наука, 1966. – 488 с.
2. Смирнов А. А. Теория сплавов внедрения / А. А. Смирнов. – Москва : Наука, 1979. – 363 с.

3. Волков В. А. Равновесная концентрация дивакансий в твердых растворах внедрения с кубическими решетками / В. А. Волков, Г. С. Машаров, С. И. Машаров // Физика металлов и металловедение. – 2006. – Т. 102, № 3. – С. 261–263.
4. Волков В. А. Роль температурного перераспределения атомов внедрения в упорядочении бинарных сплавов замещения – внедрения с ОЦК решеткой / В. А. Волков, Г. С. Машаров, С. И. Машаров // Известия вузов. Физика. – 2006. – Т. 49, № 10. – С. 40–43.
5. Волков В. А. Влияние температурного перераспределения примесей внедрения по междоузлиям различных типов на равновесную концентрацию вакансий в сплавах замещения – внедрения с ОЦК решеткой / В. А. Волков, С. И. Машаров // Известия вузов. Физика. – 2007. – Т. 50, № 4. – С. 89–92.
6. Волков В. А. Растворимость атомов замещения в однородно деформированных твердых растворах внедрения с кубическими решетками / В. А. Волков, С. И. Машаров // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54, № 12. – С. 97–102.
7. Волков В. А. Упорядочение бинарных твердых растворов внедрения / В. А. Волков, С.И. Машаров // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 9. – С. 88–92.
8. Гуров К. П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К. П. Гуров, Б. А. Карташкин, Ю. Э. Угасте. – Москва : Наука, 1981. – 350 с.